

10502052
DT04 Rec'd PCT/PTO 30 JUL 2004

DOCKET NO.: 255861US0PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Xavier FANTON, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/ FR03/00340

INTERNATIONAL FILING DATE: February 4, 2003

FOR: NON-STOICHIOMETRIC NIOX CERAMIC TARGET

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

| <u>COUNTRY</u> | <u>APPLICATION NO</u> | <u>DAY/MONTH/YEAR</u> |
|----------------|-----------------------|-----------------------|
| France | 02 01528 | 06 February 2002 |

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/ FR03/00340. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number

22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

PCT/FR03/00340



REC'D PCT/PTO 30 JUL 2004
 REC'D 23 APR 2003
 WIPO PCT

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 10 FEV. 2003

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Martine PLANCHE'.

Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

SIEGE
 26 bis, rue de Saint Petersbourg
 75800 PARIS cedex 08
 Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
 Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr

PI

SIMONETTE
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

rue de Saint Pétersbourg
Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354'01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Important! Remplir impérativement la 2ème page.

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W/190600

Réserve à l'INPI

SE DES PIÈCES
6 FEV 2002

75 INPI PARIS

L'ENREGISTREMENT
IONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI
E DE DÉPÔT ATTRIBUÉE
L'INPI

0201528

- 6. FEV. 2002

s références pour ce dossier
(facultatif) GB2 2002 004 FR

Confirmation d'un dépôt par télécopie N° attribué par l'INPI à la télécopie

1 NATURE DE LA DEMANDE

Cochez l'une des 4 cases suivantes

Demande de brevet

Demande de certificat d'utilité

Demande divisionnaire

Demande de brevet initiale
ou demande de certificat d'utilité initiale

N°

Date / /

N°

Date / /

Transformation d'une demande de
brevet européen Demande de brevet initiale

N°

Date / /

2 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)

CIBLE CERAMIQUE NiOx NON STOECHIOMETRIQUE

3 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE

Pays ou organisation
Date / / / N°

Pays ou organisation
Date / / / N°

Pays ou organisation
Date / / / N°

S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé « Suite »

S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé « Suite »

4 DEMANDEUR

Nom ou dénomination sociale

SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE

Prénoms

Forme juridique

N° SIREN

Code APE-NAF

18, AVENUE D'ALSACE

Adresse

Rue

92400 COURBEVOIE

Code postal et ville

FRANCE

Pays

Nationalité

FRANCAISE

N° de téléphone (facultatif)

N° de télécopie (facultatif)

Adresse électronique (facultatif)

**BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

| | | |
|-----------------------------------------------------|---------|-----------------|
| REMISE DES PIÈCES DATE 6 FEV 2002 | | Réervé à l'INPI |
| LIEU 75 INPI PARIS | | 0201528 |
| N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI | 0201528 | |

DB 540 W /190600

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|
| 6 MANDATAIRE | |
| Nom BOURGEOIS | |
| Prénom Georges | |
| Cabinet ou Société SAINT-GOBAIN RECHERCHE | |
| N °de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel 422-5/S.006 | |
| Adresse | Rue 39, QUAI LUCIEN LEFRANC |
| | Code postal et ville 93300 AUBERVILLIERS |
| N° de téléphone (facultatif) 01 48 39 59 52 | |
| N° de télécopie (facultatif) 01 48 34 66 96 | |
| Adresse électronique (facultatif) | |
| 7 INVENTEUR (S) | |
| Les inventeurs sont les demandeurs <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée | |
| 8 RAPPORT DE RECHERCHE | |
| Établissement immédiat ou établissement différé <input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> | |
| Paiement en deux versements, uniquement pour les personnes physiques | |
| Paiement échelonné de la redevance <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non | |
| 9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES | |
| Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requise pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Requise antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence): | |
| Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes | |
| 10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) | |
| BOURGEOIS Georges Pouvoir 422-5/S.006 | |
| VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI C. MARTIN | |

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.
 Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

CIBLE CERAMIQUE NiO_x NON STOECHIOMETRIQUE

La présente invention est relative à une cible essentiellement en céramique destinée à être utilisée pour le dépôt de films, au sein d'un dispositif de pulvérisation cathodique, notamment assistée par un champ magnétique ainsi que l'utilisation de cette cible.

Elle vise plus précisément une cible céramique en nickel ainsi qu'un procédé de dépôt de couches ou films d'oxyde de nickel ou d'alliages d'oxyde de nickel à partir de cette cible par pulvérisation magnétron en mode DC ou pulsé.

Les films d'oxyde de nickel sont couramment employés dans plusieurs types applications. Ainsi par exemple, on les rencontre dans des dispositifs électrochromes, dans des dispositifs photovoltaïques (US 4.892.594, US 5.614.727) ou dans des dispositifs d'enregistrement (JP 02056747).

Ces films d'oxyde de nickel, de façon connue, sont déposés sur un substrat par sol-gel à partir de précurseurs adaptés, ou par électro-déposition à partir de solutions aqueuses de sels de nickel.

Lorsque les films d'oxyde de nickel sont incorporés dans des dispositifs électrochromes du type tout-solide, un mode est de les déposer par pulvérisation magnétron réactive. L'ensemble des couches minces est alors déposé par pulvérisation magnétron réactive sans rupture de procédé.

Lorsque ces films d'oxyde de nickel sont utilisés au sein de dispositifs électrochromes en tant que matériau à coloration anodique, on sait que les caractéristiques électriques et lumineuses de ces films dépendent fortement de leur stoechiométrie et il est souhaitable de la contrôler finement afin d'optimiser la fonctionnalité du dispositif complet : le contraste, les propriétés optiques à l'état décoloré et à l'état coloré dépendent des caractéristiques de la couche d'oxyde de nickel.

Dans les dispositifs électrochromes connus, les films d'oxyde de nickel sont déposés par pulvérisation réactive à partir d'une cible métallique de nickel dans une atmosphère d'argon et d'oxygène ou d'argon, d'oxygène et d'hydrogène.

Dans ce mode d'élaboration, il se produit un phénomène d'hystérésis avec une discontinuité de la vitesse de dépôt et de la tension ou du courant de la décharge en fonction de la proportion d'oxygène dans la chambre. Lorsque la

quantité d'oxygène est faible, le film est absorbant et de caractère métallique. Le basculement dans le mode oxyde se produit au-delà d'une quantité d'oxygène donnée qui dépend des caractéristiques opératoires (pression de travail, puissance surfacique...). Lorsque des films d'oxyde de nickel sont déposés par pulvérisation magnétron réactive à partir de cibles de nickel métalliques, les films sont suroxydés par rapport au composé stoechiométrique. Le degré d'oxydation de certains Ni est alors plus élevé (Ni III au lieu de Ni II) et le film est brun. Le dépôt par pulvérisation magnétron réactive à partir de cibles métalliques ne permet pas un contrôle aisément la stoechiométrie du film déposé.

10 Une première méthode permettant de contrôler la stoichiométrie des films déposés a été développée, celle-ci consiste à déposer les films à partir de cibles frittées d'oxyde de nickel. Or dans ce type de technologie, les cibles sont isolantes et l'emploi de le RF est nécessaire, la vitesse de dépôt est alors beaucoup plus lente qu'en mode DC et le procédé n'est pas extrapolable sur une ligne de dépôt
15 industrielle.

La présente invention vise donc à pallier les inconvénients des cibles utilisés dans les procédés précédents en proposant une cible céramique d'oxyde de nickel autorisant un mode de dépôt industriel de films d'oxyde de nickel ou d'alliages d'oxyde de nickel par pulvérisation magnétron en mode DC ou en mode pulsé (jusqu'à environ 400 kHz, préférentiellement 5 à 100 kHz) qui soit stable et qui permette de contrôler la stœchiométrie des films déposés.

A cet effet, la présente invention a ainsi pour objet une cible essentiellement en céramique de dispositif de pulvérisation cathodique, notamment assistée par champ magnétique, ladite cible comprenant majoritairement de l'oxyde de nickel, caractérisée en ce que l'oxyde de nickel NiO_x est déficient en oxygène par rapport à la composition stœchiométrique.

Grâce à ces dispositions, le phénomène d'hystérisis ne se produit pas et le contrôle des caractéristiques du film est aisé.

Dans des modes de réalisation préférés de l'invention, on peut éventuellement avoir recours en outre à l'une et/ou à l'autre des dispositions suivantes :

- le facteur x est strictement inférieur à 1,

- la déficience stœchiométrique provient de la composition du mélange intime formé par des poudres d'oxyde de nickel et des poudres de nickel,
- la cible comporte une résistivité électrique inférieure à 10 ohm.cm et de préférence inférieure à 1 ohm.cm,
- l'oxyde de nickel est allié à un élément minoritaire,
- l'élément minoritaire est un matériau dont l'oxyde est un matériau électroactif à coloration anodique,
- l'élément minoritaire est choisi parmi Co, Ir, Ru, Rh,
- l'élément minoritaire est choisi parmi les éléments appartenant à la première colonne du tableau périodique,
- l'élément minoritaire est choisi parmi H, Li, K.

Selon un autre aspect de l'invention, celle-ci vise également un procédé de fabrication d'une couche mince à base d'oxyde de nickel par pulvérisation cathodique assistée par champ magnétique à partir d'une cible céramique telle que précédemment décrite.

Selon encore un autre aspect de l'invention, celle-ci vise également une utilisation du procédé précédent pour l'élaboration d'un matériau électrochrome à coloration anodique en couche mince à base d'oxyde de nickel.

Selon encore un autre aspect de l'invention, celle-ci vise également un dispositif électrochimique comportant au moins un substrat porteur muni d'un empilement de couches fonctionnelles dont au moins une couche électrochimiquement active susceptibles d'insérer réversiblement et simultanément des ions du type H^+ , Li^+ , OH^- , et des électrons, ladite couche électrochimiquement active est à base d'oxyde de nickel obtenue par le procédé précédent et/ou à partir d'une cible telle que visée ci-dessus.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront au cours de la description suivante de plusieurs de ses formes de réalisation, données à titre d'exemple non limitatif. Sur les figures :

- la figure 1 est une courbe d'hystérésis obtenue avec une cible de nickel métallique ;
- la figure 2 est une courbe de réponse caractéristique d'une cible selon l'invention.

Selon un mode préféré d'élaboration des cibles céramiques objet de l'invention, celles-ci sont réalisées par pulvérisation (spray coating) en atmosphère neutre appauvrie en oxygène ou en atmosphère réductrice de poudres céramiques d'oxydes de nickel sur un support métallique (cuivre...).

5 Selon un autre mode de réalisation, les cibles céramiques sont réalisées par co-pulvérisation de cibles d'oxyde de nickel et de nickel métallique sur un support métallique en atmosphère neutre ou en atmosphère réductrice ou en atmosphère appauvrie en oxygène.

10 Selon encore un autre mode de réalisation, ces cibles céramiques sont obtenues en mélangeant intimement de la poudre d'oxyde de nickel et de la poudre de nickel métallique dans une proportion qui varie entre 70/30 et 95/5, préférentiellement entre 80/20 et 90/10 et qui vaut plus préférentiellement 85/15.

15 Le mélange de poudres de NiO ou de NiO et de Ni est pulvérisé par spray coating sur un support métallique en atmosphère neutre ou en atmosphère réductrice ou en atmosphère appauvrie en oxygène. Les poudres d'oxyde de nickel peuvent être de l'oxyde de nickel 'vert' ou de l'oxyde de nickel 'noir'. On peut aussi procéder par frittage d'un mélange de poudre réduite, voire d'un mélange intime d'oxyde de nickel et de nickel.

20 Enfin selon encore un autre mode de réalisation des cibles en céramique objet de l'invention, on associe à l'élément majoritaire formé d'oxyde de nickel et/ou de nickel, un élément minoritaire.

25 Cet élément minoritaire peut être choisi soit parmi ceux dont l'oxyde est un matériau électroactif à coloration anodique, tel que par exemple du Co, Ir, Ru, Rh ; soit parmi ceux qui appartiennent à la première colonne du tableau périodique (par exemple H, Li, K)

30 Quel que soit le mode de réalisation utilisé, l'oxyde de nickel NiO_x est déficient en oxygène selon un facteur x par rapport à la composition stœchiométrique, et x est strictement inférieur à 1 et la cible céramique présente une résistivité électrique, à température ambiante, qui est inférieure à 10 ohm.cm et préférentiellement inférieure à 1 ohm.cm.

Ces cibles céramiques peuvent être des cibles planaires, des cibles rotatives, ou des cibles planaires utilisées en mode twin-mag.

La sous-stœchiométrie en oxygène procure une conductivité électrique suffisante autorisant une alimentation desdites cibles en mode DC ou pulsé. La

conductivité électrique est assurée par la présence de lacunes d'oxygène ou par un mélange intime entre de l'oxyde de nickel et du nickel métallique. La déficience stœchiométrique peut aussi provenir de la composition du mélange intime formé par des poudres d'oxyde de nickel et des poudres de nickel.

5 A partir de ces cibles céramiques d'oxyde de nickel, il est possible de déposer sur des substrats, notamment de type verrier, des films ou couches minces d'oxyde de nickel.

On procède de la manière suivante :

Une cible céramique NiO_x , objet de l'invention, est montée sur un bâti de 10 pulvérisation magnétron. La pulvérisation est préférablement réalisée avec comme gaz plasmagène de l'argon, de l'azote, un mélange d'argon et d'oxygène, un mélange d'argon, d'oxygène et d'hydrogène, un mélange d'azote et d'oxygène ou un mélange d'azote, d'oxygène et d'hydrogène.

Selon la proportion d'oxygène par rapport à l'argon, la stœchiométrie du film 15 déposé est modifiée et sa transmission lumineuse également. Un mélange préférentiel de gaz pour déposer un film d'oxyde de nickel stœchiométrique contient 60-99 % par volume d'argon et 40-1 % par volume d'oxygène. La pression totale de gaz dans l'enceinte peut être comprise entre 2×10^{-3} mbar et 50×10^{-3} mbar.

20 Pour les applications electrochromes, le substrat sur lequel est déposé le film d'oxyde de nickel peut être un verre recouvert d'un matériau conducteur comme un oxyde transparent conducteur (OTC) ou un métal, un film plastique recouvert d'un oxyde transparent conducteur. L'OTC peut être de l'oxyde d'indium dopé à l'étain, communément appelée ITO, ou de l'oxyde d'étain dopé au fluor.

25 Dans le cas d'un verre recouvert d'un OTC une sous-couche peut être déposée entre le verre et l'OTC. La sous-couche sert de couche anti-couleur et elle est aussi une barrière à la migration des ions alcalins. Il s'agit par exemple d'une couche d'oxyde de silicium, d'une couche d'oxycarbure de silicium ou d'une couche d'oxyde de silicium nitruré ou d'une couche de nitrule de silicium ou 30 encore d'oxyde d'Yttrium. Par la suite les autres couches composant un empilement electrochrome seront déposées par pulvérisation magnétron réactive.

On peut ainsi réaliser des empilements du type Verre/ SiO_2 /ITO/ NiO_x /Electrolyte/ WO_3 /ITO. L'électrolyte a pour propriété d'être un milieu ayant une conductivité ionique élevée mais d'être un isolant électronique.

Ce peut être de l'oxyde de tantale, de l'oxyde de silicium ou un oxyde nitre de silicium ou un nitre de silicium, un bicouche de matériaux électrolytes comme de l'oxyde de tungstène et de l'oxyde de tantale ou de l'oxyde de titane ou de l'oxyde de tantale, ou tous autres composés ayant ces propriétés. Au titre de l'invention on peut aussi considérer comme substrat tout substrat sur lequel aura été auparavant déposé un empilement de couches afin de réaliser un dispositif électrochrome. Ainsi l'empilement de couches peut être Verre/SiO₂/ITO/WO₃/Electrolyte/NiO_x/ITO.

On donnera ci-après deux exemples de cibles, l'une (exemple 1) étant une cible métallique d'oxyde de nickel selon l'art antérieur, l'autre (exemple 2) étant une cible céramique à base d'oxyde de nickel sous stœchiométrique (selon l'invention)

Exemple 1.

Une cible métallique de nickel de dimensions 90 mm x 210 mm a été montée sur un bâti de pulvérisation magnétron. Le substrat est un verre recouvert d'un bicouche SiO₂/ITO de résistance par carré environ 15 ohms. Sa transmission lumineuse (moyenne intégrée dans le domaine des longueurs d'onde visibles) est supérieure à 85 %.

La cible est alimentée en mode DC sous une pression de 40×10^{-3} mbar. Le gaz plasmagène est un mélange d'argon et d'oxygène contenant 3.5 % d'oxygène en volume. Une quantité plus faible d'oxygène fait basculer le dépôt du mode oxyde dans le mode métallique. Ce comportement est caractéristique du fonctionnement des cibles métalliques lors d'une pulvérisation réactive. Un film d'oxyde de nickel d'épaisseur 100 nm est déposé sur le substrat. Sa transmission lumineuse est égale à 63 %. (tableau 1)

Exemple 2.

Une cible planaire céramique d'oxyde de nickel de dimensions 90 mm x 210 mm a été montée sur un bâti de pulvérisation magnétron. Des films ont été déposés sur un verre recouvert d'un bicouche SiO₂/ITO.

La cible est alimentée en mode DC sous une pression de 40×10^{-3} mbar. Le gaz plasmagène est un mélange d'argon et d'oxygène dans une proportion qui

varie entre 1% d'oxygène en volume et 4 %. Le procédé est stable quelle que soit la quantité d'oxygène. Le tableau 1 indique les caractéristiques des films après dépôt.

| Cible | Quantité d'oxygène dans le gaz plasmagène (vol. %) | Epaisseur (nm) | T_L (%) |
|----------------------------|----------------------------------------------------|----------------|-----------|
| Ni (exemple 1) | 3.4 | 100 | 63 |
| NiO_x (exemple 2) | 1.0 | 110 | 72 |
| NiO_x (exemple 2) | 2.1 | 90 | 64 |
| NiO_x (exemple 2) | 3.2 | 80 | 61 |

5

Tableau 1.

L'utilisation de la cible céramique NiO_x permet de contrôler les caractéristiques du film déposé, et en particulier sa transmission lumineuse. Le dépôt a été réalisé en mode DC et de façon stable. De plus par rapport à une cible métallique traditionnelle, le ferromagnétisme de la cible est fortement réduit.

A partir de la figure 1, on suit la tension de la cible de nickel métallique en fonction de la concentration en oxygène dans l'enceinte. On remarque qu'à des faibles concentrations en oxygène, la tension est élevée et le film déposé présente un caractère métallique. Aux concentrations d'oxygène élevées, la tension est faible et le film est de type oxydé. La transition entre les deux régimes se fait de manière brutale, avec un phénomène d'hystérésis

Sur la figure 2, on suit la tension de la cathode de la cible selon l'invention en fonction de la concentration en oxygène dans l'enceinte, la courbe ne présente aucune transition notable et les propriétés du film déposé évoluent de façon continue en fonction de la quantité d'oxygène, permettant ainsi de piloter, avec une meilleure stabilité le processus, tout en garantissant un contrôle optimum des propriétés des films.

REVENDICATIONS

1. Cible essentiellement en céramique de dispositif de pulvérisation cathodique, notamment assistée par champ magnétique, ladite cible comprenant majoritairement de l'oxyde de nickel NiO_x , caractérisée en ce que l'oxyde de nickel est déficient en oxygène par rapport à la composition stœchiométrique.
- 5 2. Cible selon la revendication 1, caractérisée en ce que la déficience stœchiométrique provient de la composition du mélange intime formé par des poudres d'oxyde de nickel et des poudres de nickel.
- 10 3. Cible selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que x est strictement inférieur à 1.
4. Cible selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que la cible comporte une résistivité électrique inférieure à 10 ohm.cm et de préférence inférieure à 1 ohm.cm.
- 15 5. Cible selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que l'oxyde de nickel est allié à un élément minoritaire.
6. Cible selon la revendication 5, caractérisée en ce que l'élément minoritaire est un matériau dont l'oxyde est un matériau électroactif à coloration anodique.
- 20 7. Cible selon la revendication 6, caractérisée en ce que l'élément minoritaire est choisi parmi Co, Ir, Ru, Rh.
8. Cible selon la revendication 5, caractérisée en ce que l'élément minoritaire est choisi parmi les éléments appartenant à la première colonne du tableau périodique.
- 25 9. Cible selon la revendication 8, caractérisée en ce que l'élément minoritaire est choisi parmi H, Li, K.
10. Procédé de fabrication d'une couche mince à base d'oxyde de nickel par pulvérisation cathodique assistée par champ magnétique caractérisé en ce qu'il utilise une cible céramique selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.
- 30 11. Utilisation du procédé selon la revendication 10 pour élaborer un matériau electrochrome à coloration anodique en couche mince à base d'oxyde de nickel.
12. Dispositif électrochimique comportant au moins un substrat porteur muni d'un empilement de couches fonctionnelles dont au moins une couche électrochimiquement active susceptibles d'insérer réversiblement et

simultanément des ions du type H^+ , Li^+ , OH^- , et des électrons, caractérisé en ce que ladite couche électrochimiquement active est à base d'oxyde de nickel obtenue par le procédé selon la revendication 10 et/ou à partir d'une cible selon l'une des revendications 1 à 9.

5 **13.** Dispositif électrochimique comportant au moins un substrat porteur muni d'un empilement de couches fonctionnelles dont au moins une couche électrochimiquement active susceptibles d'insérer réversiblement et simultanément des ions du type H^+ , Li^+ , OH^- , et des électrons, caractérisé en ce que ladite couche électrochimiquement active est à base d'oxyde de nickel, ladite couche étant alliée à un élément minoritaire constituée en un matériau dont l'oxyde est un matériau électroactif à coloration anodique, notamment choisi parmi Co, Ir, Ru, Rh.

10 **14.** Dispositif électrochimique comportant au moins un substrat porteur muni d'un empilement de couches fonctionnelles dont au moins une couche électrochimiquement active susceptibles d'insérer réversiblement et simultanément des ions du type H^+ , Li^+ , OH^- , et des électrons, caractérisé en ce que ladite couche électrochimiquement active est à base d'oxyde de nickel, ladite couche étant alliée à un élément minoritaire choisi parmi les éléments appartenant à la première colonne du tableau périodique, notamment choisi parmi H, Li, K.

15 **15.** Utilisation du dispositif électrochimique selon l'une quelconque des revendications 12 à 14 pour faire partie de vitrages electrochromes, notamment pour bâtiment ou moyens de locomotion du type train, avion, voiture, pour faire partie d'écrans de visualisation, ou pour faire partie de miroirs électrochromes.

FIGURE 1/2

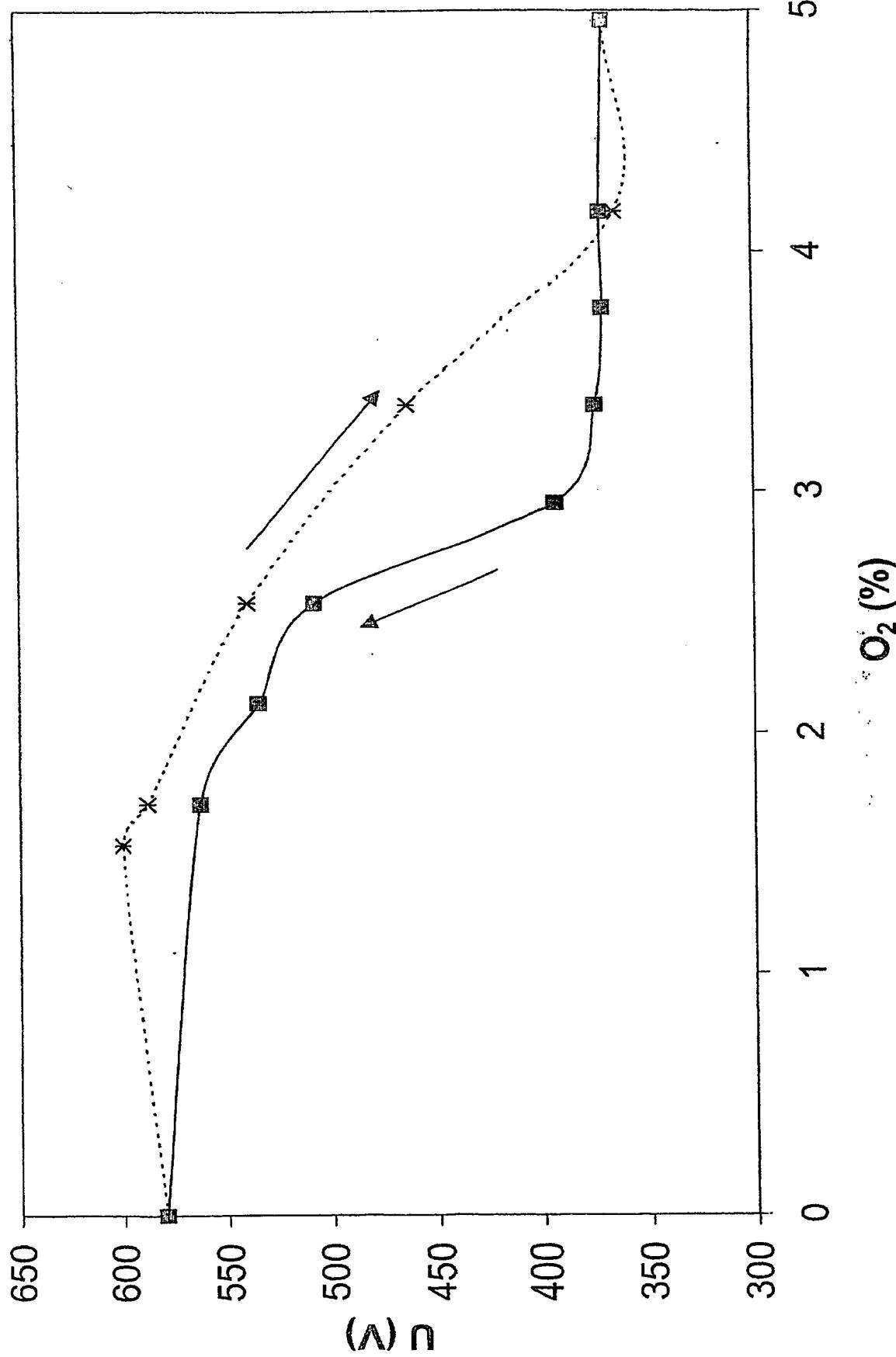
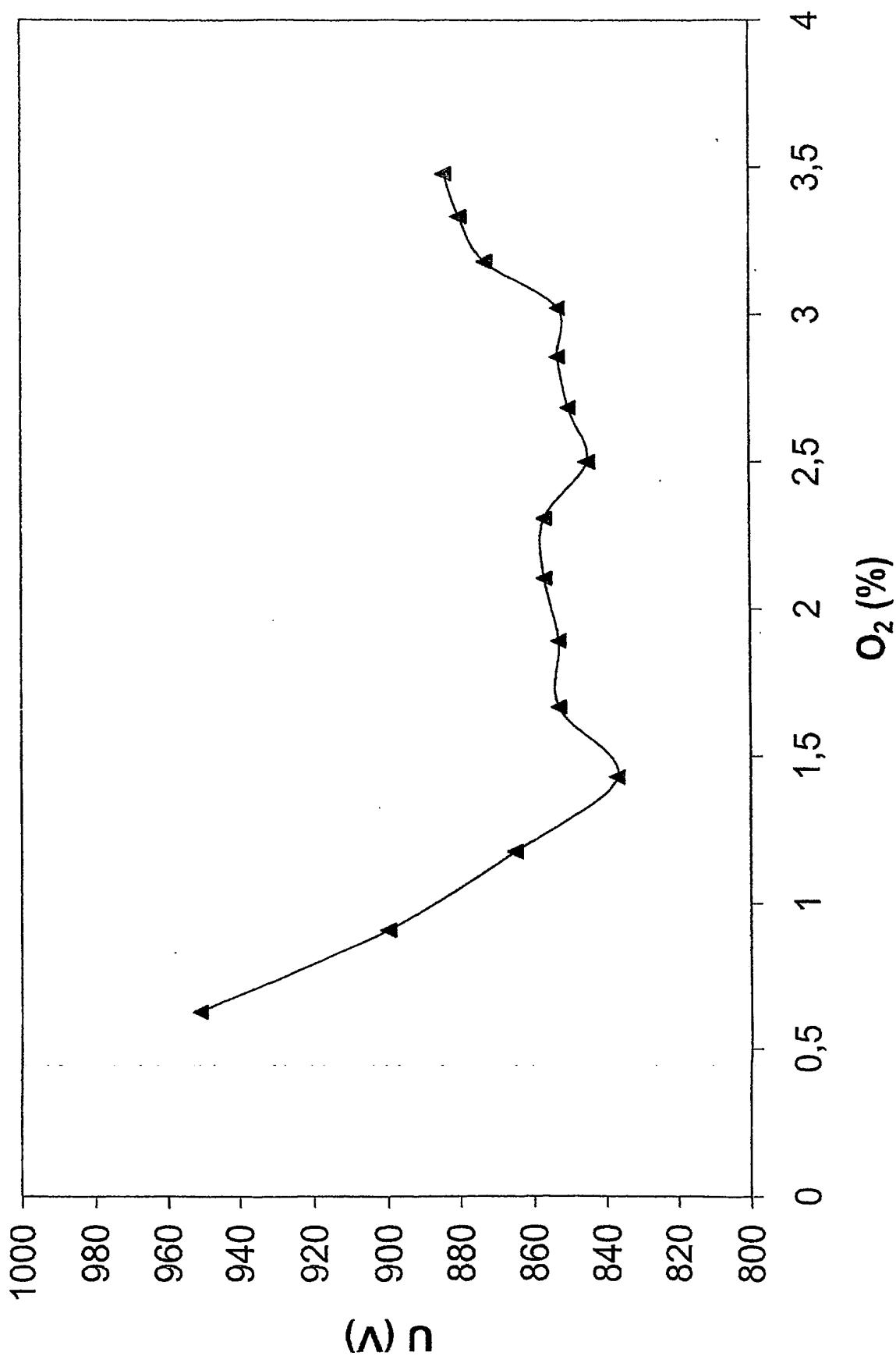


FIGURE 2/2



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1.. / 1..

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W /260899

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|
| Vos références pour ce dossier <i>(facultatif)</i> | GB2 2002 004 FR |
| N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL | 02/01528 |
| TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) CIBLE CERAMIQUE NiO _x NON STOECHIOMETRIQUE | |

LE(S) DEMANDEUR(S) :

SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE
18 AVENUE D'ALSACE
92400 COURBEVOIE
FRANCE

DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).

| | | | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|------------------------|------------------|
| Nom | | FANTON | |
| Prénoms | | Xavier | |
| Adresse | Rue | 38 BLD CHARLES FLOQUET | |
| | Code postal et ville | 93600 | AULNAY SOUS BOIS |
| Société d'appartenance (<i>facultatif</i>) | | | |
| Nom | | GIRON | |
| Prénoms | | Jean-Christophe | |
| Adresse | Rue | 36 RUE TRAVERSIERE | |
| | Code postal et ville | 75012 | PARIS |
| Société d'appartenance (<i>facultatif</i>) | | | |
| Nom | | | |
| Prénoms | | | |
| Adresse | Rue | | |
| | Code postal et ville | | |
| Société d'appartenance (<i>facultatif</i>) | | | |
| DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Le 01 mars 2002 BOURGEOIS Georges Pouvoir 422-5/S.006 | | | |